

[無機化学 II (専門)] (全 3 題)

[問題 1] 以下の文章を読んで問 A～問 D に答えよ。

正八面体配位の立方対称性をもつ d 電子系遷移金属錯体 $[MX_6]$ (配位子 X の電荷: $-Ze$, 遷移金属イオン M と配位子 X の間の距離: a) において, 遷移金属 M の d 電子が一つの場合, d 電子 (電荷: $-e$, 位置ベクトル: $\mathbf{r} = (x, y, z)$) が感じる結晶場 (または配位子場) ポテンシャルは, \mathbf{r}/a のべきで展開し, 4 次の項までとることによって,

$$V_{crys}(\mathbf{r}) = \frac{6Ze^2}{a} + eD \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right), \text{ただし } D = \frac{35Ze}{4a^5} \quad (1)$$

の形にかける。自由原子の場合の中心力場のハミルトニアン H_0 にこの V_{crys} を加えて, 全ハミルトニアンを,

$$H = H_0 + V_{crys} \quad (2)$$

とし, Schrödinger 方程式を摂動論的に解く問題を考える。結晶場中の d 電子の波動関数として自由原子の場合の波動関数 φ_{dm} (m は磁気量子数) の一次結合

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{m=-2}^2 \alpha_m \varphi_{dm}(\mathbf{r}) \quad (3)$$

を用いる (α_m は係数)。ここで, $H_0 \varphi_{dm} = \varepsilon_{d0} \varphi_{dm}$ である (ε_{d0} は自由原子の場合のエネルギー固有値)。この問題は, $\varphi^* H \varphi = \varphi^* \varepsilon \varphi$ (φ^* は φ の複素共役) を解くこと, すなわち以下の永年方程式を解くことになる。

$$(\varepsilon_{d0} - \varepsilon) \alpha_m + \sum_{m'} \langle m | V_{crys} | m' \rangle \alpha_{m'} = 0, \quad (5)$$

$|m'\rangle$ と $\langle m|$ は, 自由原子の d 電子波動関数 $\varphi_{dm} = R_d(r) Y_{dm}(\theta, \phi) = (\varphi_{d2}, \varphi_{d1}, \varphi_{d0}, \varphi_{d-1}, \varphi_{d-2})$ とその複素共役を表し, $\langle m | V_{crys} | m' \rangle$ はそれらを V_{crys} に両側からかけて積分することを意味する。 $R_d(r)$, $Y_{dm}(\theta, \phi)$ は, それぞれ d 電子の動径関数, 球面調和関数である。

ここで V_{crys} の第 1 項, $\frac{6Ze^2}{a}$ は, 全体のエネルギーをシフトさせるだけなので,

$$V_c = V_{crys} - \frac{6Ze^2}{a} \quad (6)$$

とし, 非摂動状態のエネルギーを

$$\varepsilon_d = \varepsilon_{d0} + \frac{6Ze^2}{a} \quad (7)$$

と置き直すと, (5)式は,

$$(\varepsilon_d - \varepsilon) \alpha_m + \sum_{m'=-2}^2 \langle m | V_c | m' \rangle \alpha_{m'} = 0 \quad (8)$$

とかける。ここで, $\langle m | V_c | m' \rangle$ がゼロでないものを全てあげると,

$$\begin{cases} \langle 2|V_c|2 \rangle = \langle -2|V_c|-2 \rangle = Dq \\ \langle 1|V_c|1 \rangle = \langle -1|V_c|-1 \rangle = -4Dq \\ \langle 0|V_c|0 \rangle = 6Dq \\ \langle 2|V_c|-2 \rangle = \langle -2|V_c|2 \rangle = 5Dq \end{cases} \quad \text{ただし } q = \frac{2e}{105} \overline{r^4}, \quad \overline{r^4} = \int |R_d(r)|^2 r^4 r^2 dr \quad (9)$$

であることがわかっている。

無機固体における結晶場の具体的な例として、図 1 にペロブスカイト型構造の単位格子を示す。この構造では、アルカリ土類金属などの比較的大きい金属イオンは酸素イオンなどの陰イオン (X) と岩塩型構造を組む位置 (A サイト) を占め、遷移金属などの比較的小さい金属イオンは陰イオンに八面体型に囲まれる位置 (B サイト) を占める。なお、図のように x, y, z 座標を取ることにする。

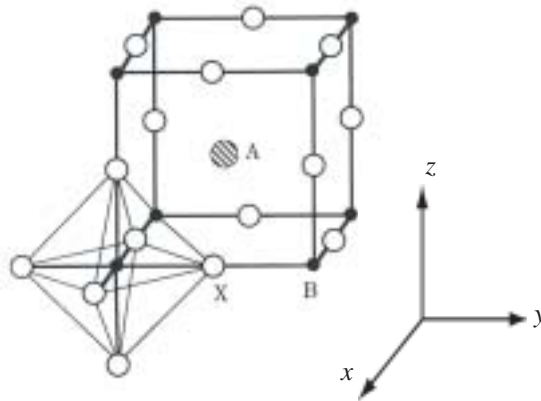


図1 ペロブスカイト型構造の単位格子。左下はBサイトイオンを X_6 八面体が囲んでいる様子である。

- 問A 式(8)を解いて結晶場中での d 電子の固有値と固有関数をもとめ、 D, q および $(\varphi_{d2}, \varphi_{d1}, \varphi_{d0}, \varphi_{d-1}, \varphi_{d-2})$ を用いて記し、二重、三重縮退の 2 つのエネルギー固有値で表されることを示せ。さらにそれらを図示し、それぞれどちらが既約表現 E_g, T_{2g} か、またそのエネルギー差 (D, q を用いて) を図中に記せ。
- 問B 問A の答えのエネルギー固有値がわからなくても、群論 (点群) の観点から、正八面体群が既約表現 E_g, T_{2g} および基底関数 $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ によって表されることがわかる。それについて、どの既約表現にどの基底関数が対応するか示しながら簡単に説明せよ (300 字程度)。図を用いても良い。
- 問C 図1で、AサイトをLaイオン、BサイトをFeまたはCoのイオン、Xサイトを O^{2-} イオンとした場合、 d 軌道 (e_g, t_{2g}) の結晶場による分裂 (問Aで求めたもの) と電子対形成のエネルギー (P) の関係は前者では $P >$ 、後者では $P <$ となることが知られている。Fe, Coそれぞれのイオンについて、結晶場安定化エネルギー (Δ と P を用いて) と磁気モーメント (μ_B /イオンの単位で) の大きさを示せ。
- 問D 図1で、単位格子が z 軸方向に伸びて行き、Bサイトの金属イオンを囲む O^{2-} 八面体のうち頂点位置の O^{2-} イオンが離れ (z 方向)、Bサイトの金属イオンが O^{2-} イオンで平面型4配位とみなせるとなると d 軌道の分裂はどのように変化するか。問A, 問Bと関連づけて図示しながら説明せよ (200字程度)。

(無機化学Ⅱ・5枚中の3枚目)

[問題2] 状態図に関する以下の問に答えよ。

問A 酸化物AOとBO₂の大気圧下での擬二元系状態図(両端がAOとBO₂)を, 次の1)から4)の事実に基づいて作成せよ。ただし, 縦軸は温度 T (), 横軸はA+Bに対するBのモル濃度 x ($0 \leq x \leq 1$)で記せ。

- 1) AOの融点は1100, BO₂の融点は900である。
- 2) AOとBO₂の間にはA₂BO₄とABO₃の二つの化合物が存在する。
- 3) A₂BO₄は1200で組成を保ったまま融解し, ABO₃は1000で $x=0.7$ の濃度の液体とA₂BO₄に分解する。
- 4) 濃度: $x=0.9$, 温度: 800の所に共晶点が存在する。

問B 作成した状態図を利用して, 融液からABO₃を得る方法を述べよ。

問C 問A 4)の共晶点における自由度(F)を, ギブスの相律($F=C-P+2$)を用いて簡単に論じよ。また, この状態図で, 自由度(F)がゼロとなる部分(点, 線など)を全て示せ。ただし, C, P はそれぞれ成分の数, 相の数である。

[問題3]

文章1, 2を読んで, 問A ~ 問Gに答えよ.

文章1

孤立イオンのエネルギーが, (1)式のようなイオン電荷の二次関数によって近似できるとする (q は, 素電荷 e を単位として表すものとする).

$$E(q) = \alpha q + \beta q^2 \quad (1)$$

図1に, ヨウ素とケイ素の各価数におけるエネルギーと $E(q)$ 曲線を示す.

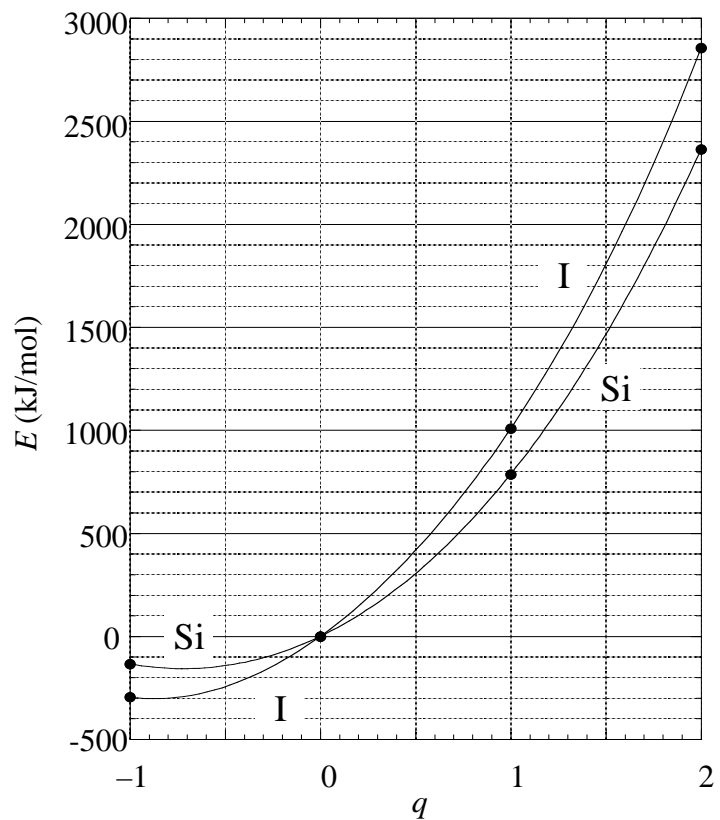


図1. 孤立イオンのエネルギーの電荷依存性

問A 図1から, 次の量を読みとって答えよ.

- ケイ素の第2イオン化エネルギー
- ヨウ素の電子親和力

問B (1)式は, 各元素ごとに, ある限られたイオン電荷の範囲内でのみ有効である. 例えば, ヨウ素の場合は $-1 \leq q \leq 7$ でのみ(1)式を使うことができる. その理由を述べよ. また, q がその有効範囲を越えるとエネルギーはどのように変化するか.

問C 上式で, q を部分電荷と考えると, $dE/dq|_{q=0}$ は電気陰性度の尺度になると考えられる. それはなぜか, 簡単に説明せよ. また, この考え方に従うと, ヨウ素とケイ素のどちらの方が電気陰性度が小さいことになるか.

問D この考え方に基づくと, 中性原子だけではなく, イオンについても電気陰性度を考えることができる. ケイ素が, 中性のヨウ素原子と同じ電気陰性度を持つのは, ケイ素の部分電荷がおよそいくらの時か, 図1から読みとって答えよ.

文章2

Kapustinskiiは、任意の結晶構造を有するイオン結晶の格子エネルギー U を推定する式として次式を提案した。

$$U = \frac{WnZ^+Z^-}{r^+ + r^-} \left(1 - \frac{\lambda}{r^+ + r^-}\right) \quad (2)$$

ここで、 $W = 1.202 \times 10^5$ kJ pm/mol、 $\lambda = 34.5$ pm。 n は化学式に含まれるイオンの数、 Z^+ 、 Z^- は陽イオン、陰イオンの価数、 r^+ 、 r^- は陽イオン、陰イオンのイオン半径である。

酸化マグネシウムMgOはNaCl型結晶構造($a = 421$ pm)を有しており、Mgイオンの価数は+2、Oイオンの価数は-2と考えられている。ところが、酸素の第1電子親和力が141.0 kJ/molと正の値であるのに対し、第2電子親和力($O^- + e^- \rightarrow O^{2-}$ に対応)は-780 kJ/molと負の大きな値である。また、Mgの第2イオン化エネルギー(1451 kJ/mol)は第1イオン化エネルギー(738 kJ/mol)よりもはるかに大きい。はたして、MgOのイオン電荷は、 Mg^+O^- ではなく、本当に $Mg^{2+}O^{2-}$ なのだろうか。

問E Mg^+O^- と $Mg^{2+}O^{2-}$ の二つの場合について、MgO(固)の標準生成エンタルピーを計算し、どちらがより安定であるか答えよ。ただし、Mg(気)、O(気)の標準生成エンタルピーは各々、148、249 kJ/molである。また、 $r^+ + r^-$ は結晶中における両イオンの最近接距離に等しいとせよ。

問F MgOに含まれるマグネシウムイオン、酸素イオンが部分電荷 $\pm q$ をとりうるとする。また、孤立イオンのエネルギーが(1)式で与えられるとし、その係数は、酸素イオンについては $\alpha^O = 750$ kJ/mol、 $\beta^O = 541$ kJ/mol、マグネシウムイオンについては $\alpha^{Mg} = 367$ kJ/mol、 $\beta^{Mg} = 364$ kJ/molであるとする。格子エネルギーが(2)式で与えられるとすると、MgO(固)の全エネルギー E^{tot} は、Mg(気)+O(気)を基準として

$$E^{tot} = Aq^2 + Bq$$

という形で表すことができる。A、Bの大きさを求めよ。

また、この結果に基づいて、実際のMgO中のイオン電荷について簡単に議論せよ。

問G MgO(固)中のイオンの電荷を実験的に調べる方法を挙げよ。